

LOW-TEMPERATURE FIXABLE TONER FOR ELECTROPHOTOGRAPHY

Publication number: JP63311264
Publication date: 1988-12-20
Inventor: ITO YOSHIYASU; TAKADA MASUYUKI; KAZAMA TERUO; KAWASHIMA YUKIO
Applicant: TOYO INK MFG CO
Classification:
- **International:** G03G9/087; G03G9/08; G03G9/097; G03G9/087; G03G9/08; G03G9/097; (IPC1-7): G03G9/08
- **European:** G03G9/08S; G03G9/097
Application number: JP19870146282 19870612
Priority number(s): JP19870146282 19870612

Citation 5

Report a data error here

Abstract of JP63311264

PURPOSE: To prevent the blocking of toner particles so that low-temp. fixing is enabled by mixing the specific core particles for toner and fine particles by mechanical strain force so that 50-500% of the surface of the core particles is coated with the fine particles. **CONSTITUTION:** The core particle for toner essentially consisting of a thermoplastic resin having 20-100 deg.C thermal softening temp. and 1 or >=2 kinds of the fine particles of <=2.0um average grain size selected from a coloring agent, magnetic powder, charge control agent and other fine particles are mixed by the mechanical strain force. The fine particles are fixed on the surface of the core particles or are partly embedded into the inside, by which 50-500% of the surface of the core particles is coated by the fine particles to form the toner. Fixing of the toner at a fixing temp. of a heat roller for fixing as low as <=100 deg.C is thereby enabled and the blocking at the timing of handling is prevented.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

No family

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-311264

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)12月20日

G 03 G 9/08

3 2 1

7265-2H

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑮ 発明の名称 低温定着性電子写真用トナー

⑯ 特 願 昭62-146282

⑰ 出 願 昭62(1987)6月12日

⑱ 発 明 者 伊 藤 善 康 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 ⑲ 発 明 者 高 田 益 行 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 ⑳ 発 明 者 風 間 晃 夫 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 ㉑ 発 明 者 川 島 行 雄 東京都中央区京橋2丁目3番13号 東洋インキ製造株式会社内
 ㉒ 出 願 人 東洋インキ製造株式会社 東京都中央区京橋2丁目3番13号

明 細 書

1. 発明の名称 低温定着性電子写真用トナー

2. 特許請求の範囲

1. 熱軟化温度20℃～100℃の熱可塑性樹脂を主成分とするトナー用コア粒子(A)と、着色剤、磁性粉、電荷制御剤、その他の微粒子から選ばれる1種もしくは2種以上の平均粒径2.0μm以下の微粒子(B)とを機械的歪力をもって混合し、コア粒子(A)の表面に微粒子(B)を固着もしくは一部内部に埋め込むことにより、コア粒子(A)の表面の50～500%を微粒子(B)によって被覆してなる低温定着性電子写真用トナー

2. 熱可塑性樹脂とワックスを含むトナー用コア粒子(A)を用いることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載のトナー。

3. 発明の詳細な説明

(発明の目的)

(産業上の利用分野)

本発明は電子写真などの静電潜像を乾式現像するためのトナーに関する。

(従来の技術)

従来、乾式現像法としては、トナー粒子にキャリア粒子、すなわち、ガラスビーズもしくは磁性粉を混合した二成分系の現像剤を使用する方法、およびトナー粒子自体に磁性を付与した一成分系トナーを用いる方法があり、さらには最近では耐環境性に優れた非磁性一成分系トナーを用いる方法などが提案されている。

これらのトナーを製造する従来の方法としては、熱可塑性樹脂、顔料・染料などの着色剤、ワックス、可塑剤、電荷制御剤などの添加剤を混合・加熱・熔融し、二次凝集している顔料あるいは電荷制御剤を強い剪断力をかけて練肉し、必要に応じて磁性粉を前記混合物に均一に分散して均一な組成物とし、これを冷却後、粉碎し、分級する方法がほとんどであった。

近年、省エネルギーの目的から定着時に加熱を必要としない圧力定着性トナーの開発が盛んに研究され、種々の提案がなされている。圧力定着性トナーは芯物質と、芯物質を覆う外殻とからなるいわゆるカプセルトナーであり、その製造法としては、スブ

レードライ法、界面重合法、コアセルベーション法、相分離法などが提案されているが、芯物質への着色剤、磁性粉の練り込み、外殻の形成、分級などの複雑なプロセスの組み合わせであり、コスト高、品質の安定化に多くの課題が残っている。

また、圧力定着システムでは30～40 Kg/cmと非常に高い圧力であることに起因して画像の光沢、紙ジワなどの問題を生じ、また定着機の大形化も避けられない。さらに、使用されるカプセルトナーの性質に関連して、クリーニング時にブラシ、ブレードなどのクリーニング部材とトナーとの間に働く摩擦力によって、フィルミングと称して、少量のトナーが感光体表面に薄い層を形成し、その結果、例えば感光体の残留電位を高めるなど、感光体特性が変化し、画質の低下を来す場合がある。以上のように圧力定着法については改善すべき重要な問題点をあげる。

以上のような問題があるために、現在、上記圧力定着法に代えて、高速低温定着性であり、複写機のスイッチをオンしてから複写可能となるまでの予熱時間を短くする、すなわち立ち上がりの早い低温で

の定着ができる粉体トナーが望まれている。

しかしながら、従来の粉砕法によるトナーで低温定着性を満たすために低軟化点の樹脂を使用しなければならず、トナー粒子同士が付着することによる生産性および品質の低下、あるいは製品の貯蔵時のブロッキングの発生があり、軟化点100℃以下の樹脂を使用することは困難であり、実質的に工業化されていない。

(発明が解決しようとする問題点)

本発明は、定着用熱ローラの定着温度が100℃、好ましくは80℃以下とすることのできる低温定着性であり、しかも取り扱い時もしくは複写機内でブロッキングを生じない電子写真用トナーを提供するものである。

(発明の構成)

(問題点を解決するための手段)

本発明は、熱軟化温度20℃～100℃の熱可塑性樹脂を主成分とするトナー用コア粒子(A)と、着色剤、磁性粉、電荷制御剤、その他の微粒子から選ばれる1種もしくは2種以上の平均粒径2.0 μm以下の微粒子(B)とを機械的歪力をもって混合し、

コア粒子(A)の表面に微粒子(B)を固着もしくは一部内部に埋め込むことにより、コア粒子(A)の表面の50～500%を微粒子(B)によって被覆してなる低温定着性電子写真用トナーであり、このトナーは保存時に常温から60℃程度になってもブロッキングを起こさず、20 Kg詰めファイバードラム、100～200gのプラスチックボトルでの保存、運搬では全く心配はいらず、また、複写機でも1 Kg/cm以上好ましくは2 Kg/cm以上の圧力を与えられたときに、低温でも定着できるものである。

本発明において用られるコア粒子(A)用熱可塑性樹脂としては、スチレンとアクリル酸エステル、メタクリル酸エステル、アクリルニトリルあるいはマレイン酸エステルなどとのスチレンを含む共重合体系、ポリアクリル酸エステル系、ポリメタクリル酸エステル系、ポリエステル系、ポリアミド系、ポリ酢酸ビニル系、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、炭化水素系樹脂、石油系樹脂、塩素化パラフィンなど自体公知の結着剤樹脂を例示することができる。これらは単独もしくは混合して使用することができる。これらの樹脂の熱軟化温度は20～100℃、

好ましくは20～80℃のものであり、ある所望の低温での定着ができるようにするため、分子量分布がシャープであり、 M_w/M_n が5以下であり、分子量が3,000～20,000のものが好ましい。また、この熱可塑性樹脂に、天然ワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、アマイドワックス等の自体公知のワックスを混合したコア粒子(A)を使用することにより、低温定着性をコントロールすることができる。

微粒子(B)としては、平均粒径2.0 μm以下の着色剤、磁性粉、電荷制御剤など自体電子写真用トナーの成分として用いられるもの、および電子写真用トナーとして用いられてもその特性を害しないものが使用可能である。平均粒径2.0 μm以上の微粒子(B)ではコア粒子(A)に固着もしくは表面に埋め込まれ難くなる。

着色剤としては、亜鉛黄、黄色酸化鉄、ハンザエロー、ジスアゾエロー、キノリンエロー、パーマネントエロー、ベンガラ、パーマネントレッド、リゾールレッド、ピラズロンレッド、ウオッチャンレッドCa塩、ウオッチャンレッドMn塩、レーキレ

ドC、レーキレッドD、ブリリアントカーミン3B、紺青、フタロシアニンブルー、無金属フタロシアニン、酸化チタン、カーボンブラックのような各種顔料および染料を使用することができる。

磁性粉としては、 $2.0\mu\text{m}$ 以下の平均粒径をもつ微細な磁性粉を用いることが好ましく、各種のフェライト、マグネタイト、ヘマタイトなどの鉄、亜鉛、コバルト、ニッケル、マンガンなどの合金もしくは化合物などの自体公知のものを使用することかでき、これら磁性粉は目的によっては分級したものであってもよいし、自体公知の表面処理、例えば疎水処理あるいはシランカップリング剤処理などを施したものであってもよい。

電荷制御剤としては、自体公知のものであり、例えば、フェットシュバルツHBN、ニグロシンベース、ブリリアントスピリット、ザボンシュバルツX、セレスシュバルツRG、銅フタロシアニン染料、含金染料があり、その他C.I.ソルベントブラック1、2、3、5、7、C.I.アシッドブラック123、22、23、28、42、43、オイルブラック(C.I.26150)、スピロブラックなどの染料、第4級アンモニウム塩、ナ

フテン酸金属塩、脂肪酸もしくは樹脂酸の金属石ケンなどがある。

その他の微粒子としては、アルミナ、チタン酸バリウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化鉄、硫酸バリウム、炭化ケイ素、酸化セリウム、シリカ、カーボン粉などの無機微粒子、ポリフッ化ビニリデン、フッ化ビニリデンとビニルフルオリド、トリフルオルエチレン、エチレン、プロピレンあるいはブテンなどとの共重合体、ポリスチレン、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、キシレン樹脂、ポリアミド、クマロン-インデン樹脂などの石油樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂などを使用することができる。

本発明において、コア粒子(A)と微粒子(B)とは全体としてトナーを形成するものである。したがって、コア粒子(A)としては熱可塑性樹脂だけ、もしくは熱可塑性樹脂と必要に応じてワックスを併用し、微粒子(B)として着色剤、磁性粉、電荷制御剤などを使用することもできるし、熱可塑性樹脂に着色剤、磁性粉など各種添加剤を混合したコア粒

子(A)を用意し、これに残余の着色剤などの他の微粒子(B)を使用することもできる。

また、電荷制御剤はトナーの表面で作用するため、なるべく最終工程でトナー表面に固着もしくは埋め込むことが好ましく、さらにこの電荷制御剤は磁性粉、その他の比較的大きな微粒子(B)の表面予め付着せしめて使用すると電荷が均一なトナーを得ることができる。(本特許出願の特願昭62-7618号参照)

理解を容易にするために好ましい実施態様を挙げると以下のような順序があるが、これに限定されるものではない。

(1) 熱可塑性樹脂とワックスとを混合・粉碎して平均粒径 $1\sim 25\mu\text{m}$ のコア粒子(A)とし、これに着色剤および上記した比較的大きな微粒子(B)の表面予め付着せしめた電荷制御剤を同時に、もしくは順次機械的歪力をかけて混合する方法。

(2) 熱可塑性樹脂、着色剤、ワックスなどを混合・粉碎して平均粒径 $1\sim 25\mu\text{m}$ のコア粒子(A)とし、これに上記した比較的大きな微粒子(B)の表面予め付着せしめた電荷制御剤およびその他必要な

微粒子を同時に、もしくは順次機械的歪力をかけて混合する方法。

(3) 熱可塑性樹脂とワックスとを混合・粉碎して粒子とし、これに着色剤などを機械的歪力をかけて混合し、本発明方法と同様に粒子表面に固着もしくは表面に一部埋め込んだコア粒子(A)を用意し、これに電荷制御剤あるいは微粒子(B)の表面予め付着せしめた電荷制御剤などを機械的歪力をかけて混合する方法。

本発明において、得られたトナーは、微粒子(B)の大きさ、種類によっても異なるが、コア粒子(A)表面の $50\sim 500\%$ 、好ましくは 100% 以上が微粒子(B)によって被覆されているものである。この微粒子(B)の外殻層の形成によって、低い圧力においては相当高い温度でなければトナー粒子のブロッキングが起こらず、しかも圧力をかけると低温で定着可能なトナーを得ることができる。

本発明において、上記のコア粒子(A)に微粒子(B)を機械的歪力を以て固着もしくは一部表面に埋め込む条件としては、コア粒子(A)が融着して

大きい塊となったり、逆に電力が大き過ぎて微細に粉碎されたりすることがない条件であり、このような両条件を満たす具体的な方法としては、工業的には、ボールミル、サンドミルなどの分散機などの運転条件、処理量、分散媒体などの条件を上記の目的が達成されるように変更すればよい。

しかしながら、ボールミル、サンドミルでは長時間を要するため、工業的には、粉体が流動床状態で、気流と共に高速で運動するような混合機、または衝撃を与える羽根、ハンマーなどが取り付けられているような混合機であり、このような混合機の例としては、S Iミル（東洋インキ製造特製、その概要は特公昭57-43051号参照）、アトマイザー、自由粉碎機（熊奈良機械製作所）、川崎重工業特製粉碎機（K T M-1）、ハイブリタイザー（熊奈良機械製作所）などを例示することができ、これらの装置はそのまま、もしくは適宜本発明の目的に合わせて改良して使用することができる。できれば循環式であり、密閉系の装置、たとえばハイブリタイザーが望ましい。

また、コア粒子（A）と、微粒子（B）とは、上

は、種々考えられるが、本発明者等の研究によると、前記の気流を利用した混合機を用いる場合では気流の速度が最も大きく、数十m/秒～数百m/秒とすることが好ましい。

本発明において、トナーの粒度としては、平均粒径が1～25 μ mの範囲であり、0.5 μ m以下および25 μ m以上のトナーを実質的に含まないことが好ましい。0.5 μ m以下の粒径のトナーが多くなると、流動性が悪化し、地汚れが生ずる。また、25 μ m以上のトナーが多くなると、画像がアレて商業上の価値を減ずる。

なお、本明細書においては、粒径の測定はコールターカウンターTA II型（コールターエレクトロニクス社製）を用い、体積基準で示している。

以下具体例によって本発明を説明する。例中部は重量部を示す。

実施例 1

スチレン-アクリル樹脂（ハーキュレス社製、ピコラスチックA-75、軟化点75℃、商品名）9.4部および低分子量ポリエチレン（三井ポリケミカル特製、ハイワックス1140H商品名）6部をヘンシェル

記混合処理よりも弱い攪拌条件、例えばヘンシェルミキサーで予備混合することが好ましい。このような予備混合によりコア粒子（A）に微粒子（B）を静電的に付着せしめておくこと混合処理がスムーズに行なえる。

このような混合処理によってコア粒子（A）表面に、微粒子（B）固着もしくは表面に一部埋め込むことができるという効果が生ずるのは、これらの粒子が粉体同士あるいは、壁、羽根、ビーズなどの分散媒体などと衝突して、瞬間的、かつ、部分的にかなり高温となり無機化学の分野でいうメカノケミカル反応と同様な現象が惹起されているものと考えられる。このような混合処理により、着色剤、磁性粉などは凝集した状態から一次粒子の状態でコア粒子（A）の表面に固着もしくは埋め込まれるというメリットがある。この混合処理によって、系が高温になることがあり、外部ジャケットなどにより系を冷却することも場合によっては必要となる。系内の気流温度が樹脂のT_g近くまで上昇すると粒子同士が融着しやすくなる。

上記のような効果を得るためのファクターとして

ミキサーで混合し、これを二軸のエクストルダで溶融・混練・放冷し、この混練物を粗砕し、さらに1式ジェットミルにて上限粒径25 μ m以下、平均粒径約10 μ mのコア粒子（A1）を得た。

また、カーボン粉（セバカルボHT-CI、コロソビアカーボン社製商品名、平均粒径0.35 μ m）100部、電荷制御剤（PNR-BE、オリエント化学特製商品名）20部および水200部をボールミルで24時間混練し、ろ過し、100℃で24時間乾燥して電荷制御剤を表面に担持する担持体粉末（1）を得た。

上記コア粒子（A1）100部、担持体粉末（1）6部、黒色顔料（カーボンブラック、モナーク880、キャボット社製商品名）2部およびマグネタイト粉末（MAT305、戸田工業特製商品名、平均粒径0.3 μ m）18部をマルチブレンダーミルBL-1型（日本精機製作所製混合容器800ml）にて、周速8m/秒で5分間予備混合し、次いでこの混合物100gをハイブリタイザーNHS-I型で6,400rpmで4分間運転して、磁性マイナス極性で、平均粒径約11 μ mであり、5 μ m以下および25 μ m以上の粒子を実質的に含まないトナーを得た。

このトナーのブローオフ帯電量は $-20\mu\text{c/g}$ であり、粒子帯電量測定装置（ホソカワミクロン製）で測定したところ逆極性トナーはほとんど見られなかった。

このトナーのブロッキング性は、 50°C で24時間ブロッキングテストでも問題がなく良好であった。なお、このブロッキングテストとは、225mlのマヨネーズ瓶（直径50mm）に50gのトナーを静かに投入し、 50°C 、80RHで24時間静置した後、瓶を逆さにしてトナーを流出させ、トナーの塊の有無、大きさなどを目視判定するものである。

このトナー100部にシリカ微粉末（日本アエロジル製 R-972、商品名）0.3部およびマイクロキャリアMC-30（東洋インキ製造製キャリア）700部を添加・混合して現像剤を調製した。この現像剤を松下電器産業製の複写機（商品名FP 3030）内にセットし、テストチャートを用いて普通紙に複写し、さらに市販の熱圧力定着機で試験した結果、圧力2.5Kg/cm（プレスケール、富士写真フィルム製感圧紙による）の条件で、定着温度 75°C で定着し、オフセット性が良好であり、地汚れ、カブリのない

画像が得られた。

実施例 2

実施例1において、コア粒子としてパール重合によるスチレン-アクリル樹脂（荒川化学製、KR 3400、分子量分布 $M_n/M_w=0.7$ 、平均粒径 $1.1\mu\text{m}$ 、軟化点 75°C 、商品名）100部を、また担持体粉末（1）6部、カーボンブラック2部およびマグネタイト粉末18部を用いて同様の操作によってトナーを得た。

このトナーのブローオフ帯電量は $-16\mu\text{c/g}$ であり、逆極性トナーはほとんど見られなかった。

このトナーのブロッキング性は、前記のブロッキングテストで問題がなく、実施例1と同様の定着性試験では 80°C で定着し、定着性、オフセット性は良好であり、優れた画像が得られた。

実施例 3

実施例1において、スチレン-アクリル樹脂に代えて、ポリアミド（ヘンケル白水製のDPX-903/DPX-802の6/4混合物、軟化点 85°C ）を用いた以外は同様の操作によりトナーを得た。

このトナーのブローオフ帯電量は $-15\mu\text{c/g}$ であり、粒子帯電量測定装置（ホソカワミクロン製）で測定したところ逆極性トナーはほとんど見られなかった。

このトナー100部にシリカ微粉末（日本アエロジル製 R-972、商品名）0.1部およびマイクロキャリアMC-30 700部を添加・混合して現像剤を調製し、以下樹脂1と同様の試験をした結果、圧力2.5Kg/cmの条件で、定着温度 60°C で定着し、オフセット性が良好であり、地汚れ、カブリのない画像が得られた。

実施例 4

実施例1で使用したコア粒子（A）100部、担持体粉末（1）6部、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ の沈降性硫酸バリウム7部、平均粒径 $0.4\mu\text{m}$ のポリメチルメタクリレート粉末2部、およびカーボンブラック（実施例1と同じ）2部を用いて、実施例1と同様の操作によって得たトナーのブローオフ帯電量は $-19\mu\text{c/g}$ であった。

また、このトナー100部にシリカ微粉末（実施例1と同じ）0.1部を添加・混合し、この混合物5

部と鉄粉キャリア（日本鉄粉製、F141-15308、商品名）95部を混合して二成分系現像剤を調製した。この現像剤を三田工業製複写機（DC-112）内にセットし、テストチャートを用いて普通紙に複写し、実施例1と同じ熱圧力定着機で試験したところ、圧力2.5Kg/cmの条件で 75°C で定着し、オフセット性が良好であり、地汚れ、カブリのない画像が得られた。

特許出願人

東洋インキ製造株式会社